

DR-37

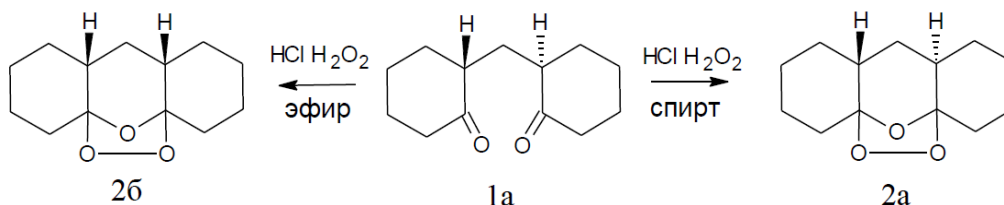
СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЯДУ
ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИХ 1,2,4-ТРИОКСОЛАНОВ (ОЗОНИДОВ)

Т. И. Акимова, А. В. Пилипенко, Н. А. Дудинова

*Дальневосточный федеральный университет,
690922, Россия, г. Владивосток, о.Русский, п. Аякс, 10. E-mail: akimova.ti@dvfu.ru*

Тетрациклические 1,2,4-триоксоланы (озониды) получены разработанным нами способом – взаимодействием алициклических 1,5-дикетонов с H_2O_2 в кислой среде¹. Оригинальность метода состоит в том, что озониды образуются без применения озона. Известные ранее способы синтеза озонидов заключаются в реакции озона либо с непредельными, либо с карбонильными соединениями (метод Грисбаума). В последние десятилетия озониды вызывают повышенный интерес в связи с обнаруженной у них противомаларийной активности, и некоторые из них используются в качестве синтетических заменителей природного пероксида артемизинина – основного лекарственного препарата от малярии.

При изучении реакции мы установили некоторые стереохимические особенности процесса, наблюдаемые на примере чистого рацемического диастереомера дикетона **1a**. В эфирном растворе в присутствии соляной кислоты эта форма превращается в основном в мезоформу озонида **2b** вместо ожидаемой рацемической формы **2a**, т. е. процесс идет с обращением конфигурации стереогенных центров. В то же время в водно-спиртовой среде из рацемата дикетона **1a** образуется в основном рацемат озонида **2a**. Важно отметить, что эфирный раствор остается гомогенным до конца реакции (24 ч), а из водно-спиртового раствора озонид выпадает уже через 20 мин.



Причиной обращения конфигурации в эфирной среде могут быть процессы изомеризации как самого дикетона через keto-енольную таутомерию, так и изомеризация озонида **2a** в озонид **2b**. Эти предположения мы подтвердили контрольными опытами, которые показали, что чистая рацемическая форма дикетона **1a** в гомогенном эфирном растворе в присутствии соляной кислоты через 20 мин дает 38% мезоформы **1b**, а через 24 ч – 41%. Вместе с тем результаты контрольных опытов с чистым рацемическим озонидом **2a** в эфирном растворе в присутствии соляной кислоты показали, что **2a** за 1 сутки превращается в озонид **2b** на 30%, а за 3 суток – на 80%. Иными словами, в гомогенном эфирном растворе реакционной смеси складываются благоприятные условия для накопления мезоформы озонида **2b**. В водно-спиртовом растворе в присутствии соляной кислоты содержание мезоформы дикетона **1b** через 20 мин составляет только 16%. Благодаря низкой растворимости в этих условиях образующегося озонида **2a** он выпадает в осадок (выход 80%), обрывая процессы изомеризации. Таким образом, озонирование дикетона **1a** в эфирном растворе приводит к обращению конфигурации, а в водно-спиртовом идет с ее сохранением.

Библиографический список

1. Способ получения 1,2,4-триоксоланов: пат. 2578609 Рос. Федерация: МПК C07D323/06/ Акимова Т. И., Солдаткина О. А; патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет». – №2014144246/04; заявл. 31.10.2014; опубл. 27.03.2016, Бюл. № 9.
2. Opsenica D. M. Antimalarial peroxides / D. M. Opsenica, B. A. Šolaja // J. Serb. Chem. Soc. –2009. – Vol. 74. – 1155–1175.